

**FLUOROCARBON CATION EXCHANGE MEMBRANCE HAVING
PHOSPHORUSSCONTAINING EXCHANGE GROUPS AND PRODUCTION
THEREOF**

Patent number: JP53082684

Publication date: 1978-07-21

Inventor: HANE SHIYUNKOU; YAMAKOSHI YASUMICHI;
MIYAUCHI KOUJI; KIMOTO KIYOUJI

Applicant: ASAHI CHEMICAL IND

Classification:

- International: C08F8/00; C08J5/22; C25B1/46; C25B13/08;
C08F8/00; C08J5/20; C25B1/00; C25B13/00; (IPC1-7):
C08F8/00; C08J5/22; C25B1/46; C25B13/08

- european:

Application number: JP19760159837 19761228

Priority number(s): JP19760159837 19761228

Report a data error here

Abstract of JP53082684

PURPOSE: To produce the title exchange membrane showing high current efficiency at low voltage and low power consumption by adding-CF₂X groups to the side chain of a layer of specified thickness existing of the surface or in the interior of a membrane and-CF₂SO₃M groups to the side chain of the remaining layer.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨日本国特許庁
公開特許公報

①特許出願公開
昭53-82684

⑩Int. Cl.² 識別記号
C 08 J 5/22 // 103
C 08 F 8/00
C 25 B 1/46
C 25 B 13/08

⑨日本分類 廷内整理番号
13(9) F. 131 7003-4A
26(3) F 1 6779-45
15 F 212.121 7268-4A
13(7) D 14 7268-4A

④公開 昭和53年(1978)7月21日
発明の数 3
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑤リン含有交換基を有するフロロカーボン陽イオン交換膜及びその製法

⑥発明者 宮内浩次
川崎市川崎区夜光1丁目3番1

⑦特 願 昭51-159837

同

⑧出 願 昭51(1976)12月28日

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

⑨発明者 羽根俊興

号 旭化成工業株式会社内

同

川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号 旭化成工業株式会社内
山越保道
川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号 旭化成工業株式会社内

⑩出願人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜通1丁目25番
地ノ1

⑪代理人 弁理士 三宅正夫

明細書

1.発明の名称

リン含有交換基を有するフロロカーボン陽イオン交換膜及びその製法

2.特許請求の範囲

(1) 膜の表面又は内部に存在する少くとも100オングストロームの厚みを有する膜の側端又は側端の一部に原子團- $-\text{OP}_2\text{X}$ (Xはリン含有基を示す)を含み、残余の膜の側端又は側端の一部に原子團- $-\text{OP}_2\text{SO}_3\text{M}$ (Mは水素、金属又はアンモニウム基を示す)を有する特許請求の範囲第(1)項記載のフロロカーボン陽イオン交換膜。

(2) Xが- $-\text{PO}_3\text{M}_2$ (Mは水素、金属又はアンモニウム基を示す)である特許請求の範囲第(1)項記載のフロロカーボン陽イオン交換膜。

(3) Xが- $-\text{PO}_2\text{HM}'$ (M'は水素、金属又はアンモニウム基を示す)である特許請求の範囲第(1)項記載のフロロカーボン陽イオン交換膜。

(4) Xが- $-\text{PO}_2\text{HM}''$ (M''は水素、金属又はアンモニウム基を示す)である、特許請求の範囲第(1)項記載のフロロカーボン陽イオン交換膜。

(5) 膜の表面又は内部に存在する少くとも100オングストロームの厚みを有する膜の側端又は側端の一部に原子團- $-\text{OP}_2\text{X}'$ (Xは水素、ヨウ素、臭素又は塩素を示す)を有し、残余の膜又は側端の側端又は側端の一部に原子團- $-\text{OP}_2\text{SO}_3\text{Y}'$ (Yはヘリウム、- $-\text{O}_2\text{Y}'$ (Y'は水素、金属、アンモニウム基を示す)を有するフロロカーボン高分子複合物と、一般式 $\text{PO}_2\text{Sb}(\text{OB})_{3-b}$ (Zはハロゲン原子、

膜の一部に原子團- $-\text{OP}_2\text{X}$ (Xはリン含有基を示す)及び- $-\text{OP}_2\text{COOM}'$ (M'は水素、金属、アンモニウム基を示す)を有し、残余の膜の側端又は側端の一部に原子團- $-\text{OP}_2\text{SO}_3\text{M}$ (Mは水素、金属又はアンモニウム基を示す)を有する特許請求の範囲第(1)項記載のフロロカーボン陽イオン交換膜。

(6) Xが- $-\text{PO}_2\text{HM}'$ (M'は水素、金属又はアンモニウム基を示す)である特許請求の範囲第(1)項記載のフロロカーボン陽イオン交換膜。

(7) 膜の表面又は内部に存在する少くとも100オングストロームの厚みを有する膜の側端又は側端の一部に原子團- $-\text{OP}_2\text{X}$ (Xは水素、ヨウ素、臭素又は塩素を示す)を有し、残余の膜又は側端の側端又は側端の一部に原子團- $-\text{OP}_2\text{SO}_3\text{Y}'$ (Yはヘリウム、- $-\text{O}_2\text{Y}'$ (Y'は水素、金属、アンモニウム基を示す)を有するフロロカーボン高分子複合物と、一般式 $\text{PO}_2\text{Sb}(\text{OB})_{3-b}$ (Zはハロゲン原子、

Ⅷ は炭素又は1乃至8のアルキル基又はアリール基、
Xは0又は1の整数、Yは1乃至3の整数を示す)で
接觸されるリン化合物とを反応させることを特
徴とする。膜の表面又は内部に存在する少くとも
100オングストロームの厚みを有する層の側鎖
又は側鎖の一端に原子團-OP₂X (Xはリン含有交
換基を示す)を有し、残余の層の側鎖又は側鎖の
一部に原子團-OP₂SO₃M (Mは水素、金屬又はアンモニウム基を示す)を有するフロロカーボン陽
イオン交換膜の製造方法。

Ⅸ Xが水素、Mはヨウ素である特許請求の範囲
(1) 塗配成のフロロカーボン陽イオン交換膜の製
造方法。

(2) 膜の表面又は内部に存在する少くとも100
オングストロームの厚みを有する層の側鎖又は側
鎖の一端に原子團-OP₂X (Xは水素、ヨウ素、金
屬又は塩素を示す)と-OP₂SO₃Y' (Y'はヘロゲン、
-OZ'又はZ' (Z'は水素、金屬又はアンモニウム
基を示す)を共存せしめたフロロカーボン重合
体)層状物の層原子團-OP₂SO₃Y'の一部又は全部

をカルボン酸基に酸化させると共に原子團-OP₂X
と一般式PO₃Z_b(OR)_b-b (Zはヘロゲン原子、M
は炭素又は1乃至8のアルキル基又はアリール基、
bは0又は1の整数、Yは1乃至3の整数を示す)
で接觸されるリン化合物とを反応させることを特
徴とする。膜の表面又は内部に存在する少くとも
100オングストロームの厚みを有する層の、側
鎖又は側鎖の一端に原子團-OP₂X及び-OP₂COOM'
を有し、残余の層の側鎖又は側鎖の一部に原子團
-OP₂SO₃M' (M'は水素、金屬又はアンモニウム基を示す)を有する特許請求の範囲第1項記載の
フロロカーボン陽イオン交換膜の製造方法。

Ⅹ Xが水素又はヨウ素である特許請求の範囲第
(2) 塗配成の製造方法。

Ⅺ 膜の表面又は内部に存在する少くとも100
オングストロームの厚みを有する表面の側鎖又は
側鎖の一端に原子團-OP₂X (Xはリン含有交換基
を示す)を含み、残余の層の側鎖又は側鎖の一部
に原子團-OP₂SO₃M (Mは水素、金屬又はアンモニウム基を示す)を有するフロロカーボン陽イオ
ン交換膜を隔膜として用いることを特徴とする。

ヨウ素化アルカリ金属水溶液を電解する方法。

Ⅺ Xが-PO₃M₂ (M₂は水素、金屬又はアンモニウム基を示す)である特許請求の範囲第4項記載の電解方法。

Ⅻ 原子團-OP₂Xを有する接觸を陰極側に向ける
ことを特徴とする特許請求の範囲第4項又は第13
項記載の電解方法。

Ⅼ 膜の表面又は内部に存在する少くとも100
オングストロームの厚みを有する層の側鎖又は側
鎖の一端に原子團-OP₂X (Xはリン含有交換基を
示す)及び-OP₂COOM' (M'は水素、金屬又はアンモニウム基を示す)が共存し、残余の層の側鎖又は
側鎖の一端に原子團-OP₂SO₃M (Mは水素、金屬
又はアンモニウム基を示す)を有するフロロカーボ
ン陽イオン交換膜を隔膜として用いることを特
徴とする特許請求の範囲第4項記載の電解方法。

Ⅽ Xが-PO₃M₂ である特許請求の範囲第4項記載の電解方法。

Ⅾ 原子團-OP₂Xを有する接觸を陰極側に向ける
ことを特徴とする特許請求の範囲第4項又は第13

項記載の方法。

3.発明の詳細な説明

本発明は、フロロカーボン重合体からなる新規
な陽イオン交換膜及びその製造法。更には該交換
膜を使用した電解方法に関する。

更に詳しくは、膜の表面又は内部に存在する少
くとも100オングストロームの厚みを有する層
の側鎖又は側鎖の一端に原子團-OP₂X (Xはリン
含有交換基を示す)又は原子團-OP₂X及び
-OP₂COOM' (M'は水素、金屬又はアンモニウム基
を示す)を有し、残余の層の側鎖又は側鎖の一端
に原子團-OP₂SO₃M (Mは水素、金屬又はアンモニ
ウム基を示す)を有するフロロカーボン陽イオ
ン交換膜を提供する。

ナトリウムフロロエチレンとバーフロロ-3,6-
ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホニル
フロライドの共重合物の層状物をケン化して調成
たスルホン酸基を有するバーフロロカーボン重合
体の陽イオン交換膜をヨウ素化アルカリ金属の
水溶液の電解の隔膜として利用する方法は從来公

知である。しかしながら、この従来公知のスルホン酸塩のみからなるパーフロロカーボン系陽イオン交換膜は、スルホン酸塩の親水性が高いため、陰極側から拡散する水酸イオンを透過しやすく、その為に電解槽の電流効率が低い欠点があつた。特に、例えば20%以上の高濃度の苛性ソーダ溶液を取得しつつ電解するときは、電流効率は極端に低く、従来の水銀法または隔膜法による食塩水の電解に比し、経済的不利をまぬがれなかつた。この電流効率の低い欠点を改良するため、スルホン酸塩の交換容量を例えばE型乾燥樹脂1グラム当たり0.7ミリ当量以下の四く近くする時は、膜中の水分率が減少し、膜内固定イオン濃度が交換容量の高い膜に比べ、相対的に高くなるので、電解槽の電流効率の低下を若干防止することが出来た。例えば食塩の電解時に濃度20%の苛性ソーダを取得する時、電流効率は約8%を改良出来た。しかしながら、膜の交換容量を小として電流効率を改良する時は、膜の電気抵抗が著しく増加し、到底経済的に電解を行なうことができないのみならず、

特開昭48-44560号が有している問題点、例えば、改良されたイオン交換膜の濃度が充分に高くないことなどは解決され、電流効率および電気抵抗的にすぐれた陽イオン交換膜が製造される。しかしながら、アミン塩を使用することにより耐酸化性の弱い炭素-水素結合が電解時に切断されるという宿命的な化学的不安定性を導入することとなり、この方法では使用条件下で長期的に安定な性能を有する陽イオン交換膜の製造は困難であつた。

一方、上記の欠点を改善する第三の方法として、本発明者らの出願になる特開昭50-84111号には、スルホン酸塩を有するフロロカーボン系陽イオン交換膜の、好ましくは陰極側の表面100オングストローム以上をカルボン酸塩に変えることにより、実験電解時9%以上の高い電流効率を示し、かつ化学的に全く安定である陽イオン交換膜を製造できることが記載されている。

本発明者らは更に研究を続けた結果、第4の方法として上記のカルボン酸塩とは異り、しかも獨

特開昭53-82684(3)
らす、いかほど導電性を高くしても電流効率を約9%近く改良する工業的なパーフロロスルホン酸塩の陽イオン交換膜を製造することとは極めて困難であつた。

このような欠点を改善する他の方法として、特開昭48-44560号には、スルホン酸塩を有するパーフロロカーボン系陽イオン交換膜の陰極側の片面のみをヨースルホンアミド塩とすることにより電流効率を改良する方法が記載されている。この方法を用いて製造した陽イオン交換膜は、例えば食塩の電解時に20%の苛性ソーダを取得する場合、電流効率は約8.2%であり、ヨースルホンアミド塩の濃度を高くできない等の理由により、その電流効率は必ずしも充分高くなかつた。

また、特開昭50-66488号および特開昭50-92339号には、スルホン酸塩を有するパーフロロカーボン系陽イオン交換膜の陰極側の片面のみをヨーアルキル-ヨースルホンアミド塩とすることにより電流効率を改良する方法が記載されている。この方法を用いれば、先に説明した

用的条件下で化学的安定性が充分にあり、かつハロゲン化アルカリ金属水溶液の電解時に9%以上の高い電流効率を示す新規なフロロカーボン陽イオン交換膜を発明することに成功した。

即ち、本発明に依れば得られるフロロカーボン陽イオン交換膜は、リン含有交換基を有するものであるが、従来リン含有交換基としては特開昭48-37398号に開示される如くホスホン酸基(-PO₃H₂)、亜ホスホン酸基(-PO₂H₂)が提案されている。これらリン含有交換基を有する陽イオン交換膜は通常リン含有交換基を側鎖に有するビニル単量体を重合し、成膜して得られる。しかしながら、これらリン含有交換基を側鎖に有するビニル単量体は工業的に合成し、重合することは困難であり、しかも得られる陽イオン交換膜は、すべて均一性のリン含有交換基からなるため、例えばハロゲン化アルカリ金属水溶液の電解用隔膜として用いた場合電圧が極めて高く消費電力量が多いという欠点を有している。これらの欠点を解決するため、本発明者らは含水率の低いリン

含有交換基と強酸性のスルホン酸基を含む持つ新規な陽イオン交換膜を発明することにより電圧が低く、電力消費量も少く、しかも電離効率の高い膜を得ることに成功した。以下本発明について詳細に説明する。

本発明により製造される陽イオン交換膜は、少くとも100オングストローム以上の厚みを有する被覆又は内部層がリン含有交換基、好ましくはホスホン酸基を含む。該被覆又は該内部層において、リン含有交換基はカルボン酸基と共存してもよく、又にはスルホン酸基と共存してもよい。

リン含有交換基を含む層に於けるリン含有交換基の存在量は、該層に於ける全交換基の割合に対する割合として好ましくは25%以上、更に好ましくは50%以上がよく、残余の交換基はカルボン酸基又は/及びスルホン酸基である。残余の交換基にカルボン酸基を含むことは該層に於ける含水率が減少し膜内固定イオン濃度が高くなるため、電解用隔膜として本発明の陽イオン交換膜を

使用する場合に高電離効率を示すことになり好結果である。カルボン酸基の存在量は、カルボン酸基とスルホン酸基の和に対する割合として5%以上、好ましくは20%以上特に好ましくは40%以上である。

リン含有交換基を含む層は最終的に得られる陽イオン交換膜の性質を考慮すると膜の片面の被覆に存在するのが好ましい。

残余の層はスルホン酸基を含んだプロロカーボン高分子化合物よりなる。該層はポリテトラプロロエチレン製の網状構造の補強材で補強されているてもよく、又交換容量の異なる二層から成つてもよい。

スルホン酸基を含む層が、交換容量の異なる二層からなる場合、リン含有交換基を含む層は該二層のうち低交換容量を有する層の表面にあるのが好ましい。

上記陽イオン交換膜を製造する原料の、原子團-OP₂Z（Zは水素、ヨウ素、臭素、塩素）を有する層と原子團-OP₂SO₂Y'（Y'はハロゲン、-OSO₃

又はZ'（Z'は水素、金属性、又はアンモニウム基を示す）]を有する層とを持つプロロカーボン高分子化合物は次の(1)又は(2)の方法、好ましくは(2)の方法により製造される。

(1) 一式式(1)で表わされるフッ素化エチレン



(R₁はZまたはH、R₂はZ、OSO₃またはHを示す)

好ましくはテトラプロロエチレンと、一式式(2)で表わされるビニル単量体



(R₃はOP₂またはZ、nは0~3の整数を示す)

好ましくは、R₃=OP₂、n=1の化合物と共重合して、SO₂Y'を有する共重合体を得、膜状物とする。この際、必要により、ヘキサプロロブロピレン、または一式式(3)で表わされるフッ素化ビニルエーテル；



(R₄はOP₂またはZ、mは0~3の整数、nは1~3の整数を示す)

好ましくは、n=0、m=3の化合物等を添加して共重合してもよいし、また一式式(4)で表わされるビニルモノマーで、一式式(2)で表わされ



(p=0~6の整数)

生ずるビニルモノマーの一節を代替してもよい。上記の膜状物の-OP₂SO₂Y'は、ケン化、ハロゲン化、還元等の反応により、-OP₂SO₂Y'（Y'はハロゲン、Z'（Z'はH、金属性またはアンモニウム基を示す）または-OZ'（Z'はH、金属性またはアンモニウム基）]好ましくは、



(Z'はH、金属性またはアンモニウム基を示す)に転換され、更に-OP₂Y'（Y'はH、I、Br、Cl）に変えられる。

例えば、-OP₂Iに転換させるとK₂、ガス状または、液状の、I₂、既にK₂（Kは金属性または

アンモニウムイオン、 X^- は 1 または 2 を示す)を、0 ~ 200 ℃ の範囲、好ましくは 50 ~ 180 ℃ の範囲で、-OP₂SO₂Y' (Y' は上記と同じ) 好ましくは、-OP₂SO₂OF または -OP₂SO₂Z' (Z' は上記と同じ) に作用させることにより還成される。

I₂ または NaI の量は、-OP₂SO₂Y' の当量以上、通常は大過剰で用いられる。溶媒として用いる場合、その濃度は溶液の種類により異なるが、一般に飽和濃度以下であり、好ましくは 30% 以下である。溶媒としては水のほかに、一般の有機溶媒及びその水との混合溶媒が用いられるが、好ましい有機溶媒としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジメチルホルムアミド、ジグライム等がある。またガス状で反応させる場合には、反応条件下で不活性なガス、例えば N_2 、 He 、空気等を希釈剤として用いることができる。反応時間は、反応条件によつて異なるが、通常 1 分 ~ 100 時間の範囲である。

また、-OP₂Br に変えるには、-OP₂SO₂Y' 好ま

しくは、-OP₂SO₂Z' (Y' は臭素を 50 ~ 180 ℃ の温度範囲で、少くとも -OP₂SO₂Y' の当量以上、通常は大過剰で用いて作用させることにより還成可能である。臭素を作用させる場合、液状又はガス状で用いることが出来、液状で用いる場合には臭素单独でもよいし、反応条件下で不活性な溶媒、例えば水、クロロホルム、四塩化炭素を用いた溶媒で使用することができる。またガス状で用いる場合にも、反応条件下で不活性なガス、例えば窒素、ヘリウムなどを希釈剤として使用することができる。反応時間は通常 30 分から 100 時間の範囲である。

-OP₂OF に変えるには、-OP₂H に紫外線照射下で塩素ガスを作用させることにより還成出来る。反応温度は通常 50 ~ 150 ℃ の範囲で適用され、塩素ガス量は -OP₂H の当量以上、通常大過剰使用される。反応時間は通常 1 時間から 100 時間で、更に、-OP₂H に転換させる方法は、-OP₂SO₂Y' (Y' は上記と同じ) 好ましくは -OP₂SO₂OF または -OP₂SO₂Z' (Z' は上記と同じ) を、任意の媒

体中、好ましくは、空気、水、ジグライム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アルコール類等の中で、20 ~ 250 ℃、好ましくは 50 ~ 200 ℃ の範囲で加熱することにより成る。加熱時間は 1 分 ~ 100 時間の範囲である。-OP₂SO₂Y' (Y' は上記と同じ) を用いる場合は、NaOH、KOH 等の水溶液を用いることができ、この場合メタノール、ジメチルスルホキサイド等を加えると、反応を促進することができる。

上記の -OP₂I を製造する反応は、一般に表面から進行するので、反応条件を選んで庫みを任意に制御できるが、通常 100 オングストローム以上あればよく、好ましくは膜状物の片側のみに存在する方がよい。反応の進行は、表面または過剰外吸収スペクトルを測定し、910 ~ 950 cm^{-1} 付近の -OP₂I、-OP₂Br、-OP₂OF の特性吸収又は 860 cm^{-1} 付近の -OP₂I の特性吸収を定量するか、イオウ、ヨウ素、臭素、塩素の含有率の定量から追跡できるが、-OP₂I への転化率は通常 -OP₂SO₂Y' の好ましくは 25% 以上、更に好まし

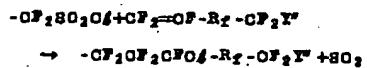
くは 50% 以上である。

残存する -OP₂SO₂Y' は一般式 $\text{PO}_3\text{Zb}(\text{OR})_{3-b}$ (Z はハロゲン原子、R は炭素数 1 乃至 8 のアルキル基又はアリール基、b は 0 又は 1、b は 1 乃至 3 の整数を示す) との反応に先立つて、又は反応後にカルボン酸、スルホン酸又はその混合物に変化される。カルボン酸に変えるには特異的 50 ~ 84111.1% に配慮された方法に依り行うことができる。

即ち、ヨウ化水素酸、硫酸水素酸などの還元性の過酸化物またはその塩、LiAsH₄、LiBH₄ などの金属水素化物などの還元剤で処理すると -OP₂SO₂Y' はスルフィン酸を經由してカルボン酸となる。還元剤の種類によつてはスルフィン酸までしか反応が進行しない場合があるが、この場合には更に還元力の強い還元剤を用いるか、スルフィン酸を目的にして加熱することによりカルボン酸が得られる。また、還元剤による処理条件によつて、カルボン酸とスルフィン酸が共存した状態で反応が止まることもあるが、この場合には次亜塩

某種ソーダ水溶液などによる酸化処理することによりスルフィン酸のみをスルホン酸に転換することが出来る。

(4) (4)の方法で得られた $-OP_2SO_2CF_3$ または $-OP_2SO_2Y'$ (Y' は上記と同じ) を含む液状物に一般式 $CF_2R_1-R_2-CF_2R_3$ (R_1 、 R_3 は H、I、Br 又は O₂、 R_2 は O₂ ~ O₂₀ のペーフロロアルキル基を示し、環中に分枝があるてもよい) または一般式 $OP_2=OF-R_2-OF_2Y'$ (R_2 、 Y' は上記と同じ) で被わされる化合物をグラフトさせるか、また (4) $-OP_2SO_2O_2S$ を含む液状物に一般式 $OP_2=OF-R_2-OF_2Y'$ (R_2 、 Y' は上記と同じ) で被わされる化合物を、ラジカル開始剤を用いて次式により脱 SO₂ 付加させる。



グラフトさせるには γ 線又は α 線などの放射線が有効で、被量は通常 1.0 Mrad 以下、好ましくは 5 Mrad 以下で温度は -100 ~ 300°C

特開昭53-82684(5)
好ましくは -50 ~ 200°C である。この前記化合物は同時に存在させてもよいし、あらかじめ複合体のみを照射後、前記の化合物を -50 ~ 30°C で好ましくは 0 ~ 200°C で作用させてもよい。また放射線の代りにラジカル開始剤を用いる方法もある。

これらのグラフトによる方法或いは脱 SO₂ 付加による方法は通常反応が表面から進行することが多く、反応層の厚みは少くとも 100 オンゲストロームあればよく、好ましくは液状物の片側のみに存在するのがよい。

以上 (4) 又は (4) の方法で用いる共重合体の組成については一般式 $OP_2=OF-R_2$ で被わされるフッ素化エチレンの割合が、90 ~ 50 質量%、好ましくは 75 ~ 40 質量% になる様に調節される。

(4) 又は (4) の方法で得られる液状物に於ける $-OP_2Y'$ の存在量はそれが存在する層に於ける陽イオン交換基又は陽イオン交換基にまじれる基と $-OP_2Y'$ との総和に対する好ましくは 25% 以上、更に好ましくは 50% 以上である。またその存在

の仕方は、単純的に得られる陽イオン交換層の性質を考慮すると、少くとも 100 オンゲストロームの厚みを有する層、好ましくは片側の表面に局限しているのがよい。

上記の (4) 又は (4) の方法において、用いられる共重合体は、フッ素化されたエチレンの均一または共重合に対して用いられる公知の一般的な重合法によつて作られる。重合は、非水系で重合する方法および水系で重合する方法があり、重合温度は一般化 0°C ~ 200°C、圧力は 1 ~ 500 atm/cm² で重合される。非水系重合はフッ素化された溶媒中で行なわれることが多い。通常な非水溶媒は、重合条件下で不活性な 1,1,2,2-トリクロル-1,2,2-トリフロロエタンまたはペーフロロ炭化水素、例えば、ペーフロロメチルシクロヘキサン、ペーフロロジメチルシクロオクタン、ペーフロオクタン、ペーフロベンゼンなどである。

共重合体を製造する為の水溶液法は、モノマーを遮離基開始剤及び分散剤を含有する水性溶媒に接触させて水にぬれないまたは網状の重合体粒

子のスラリーを得る方法またはモノマーを遮離基開始剤およびアロメリゼーションに対して不活性な分散剤の両方を含む水性液体と接触させ、重合体粒子のコロイド性分散物を作り、この分散物を凝縮させる方法などがある。

重合後、重合体は繊維状に成形される。この成形は一般に通常、溶媒して導いた膜を成形する一般的の技術を用いることができる。

共重合体は薄膜に成形後、機械的な荷重物質の網などで撻打して強度を増大するのに役立たせることができる。このような撻打されは、ポリテトラフロロエチレン繊維から作られた網が最も適しているが、多孔性ポリテトラフロロエチレンシート等もまた有用である。

上記の (4) 又は (4) の方法で得られる酸子團 $-OP_2Y'$ を有する液状物は一般式 $PO_2X_2b(OR)_3-b$ で被わされる化合物と反応させられる。上記一般式にて被わされる化合物としては、例えば三塩化リン、三臭化リン、オキシ塩化リン、オキシ臭化リン、メチルジクロロフオスファイト、メチルジフロロフ

スフィト、ユーパチルジクロロフオスフィト、ジエチルクロロフオスフィト、ジ-ユ-アチルクロロフオスフィト、メチルフオスフオロジクロリダート、ユ-プロピルフオスフオロクロリダート、ジ-ユ-アチルフオスフオロクロリダートなどが用いられるが、好ましくは、オキシ塩化リン、オキシ臭化リンなどのオキシヘロゲン化リン及び三塩化リン、三臭化リンなどである。これらのリン化合物は、液状物に存在する原子團-OP₂Iの当量以上、通常は大過剰使用され、気相又は液相の状態で反応させられる。気相で反応させる場合には通常される反応条件下で不活性なガス、例えば窒素、ヘリウムなどで希釈することも可能である。液相で反応させる場合には、通常される反応条件下で不活性であり、かつ上記リン化合物を均一に溶解し得る溶媒を使用することができ、例えば四塩化炭素、ジクロルエタン、1,1,1-トリクロルエタン、1,1,2-トリクロルエタン、1,2-ジクロルテトラフロロエタンなどが用いられる。

PO₄Zn(OH)₅₋₆の直頸により、得られるリン含有交換基の構成は異り、例えば3価のリン化合物を使用した時にはホスホン酸基、5価のリン化合物を使用した時にはホスホン酸基が得られる。ホスホン酸基は酸化処理によりホスホン酸基に変えることもできる。

本発明に於ける液状物とリン化合物との反応は通常表面から内部へ進行し、反応の進行程度は加水分解処理後の液の断面を、例えば、マラカイトグリーンなどにより染色することによつて知ることが出来るし、また表面紫外吸収スペクトルに於いて原子團-OP₂Iの特徴吸収、例えば910～950cm⁻¹付近の-OP₂I、-OP₂Br、-OP₂Clによる吸収、860cm⁻¹付近の-OP₂Hによる吸収の減少の程度を定量することによつても知ることが出来る。又に電子分極分析、エチマイクロアナライザーなどによりリンの分極状態を知ることによつて反応の進行具合を知ることができる。

反応終了後、アルカリ加水分解処理した液状物の表面紫外吸収スペクトルには10.6μ～1000

までの反応温度は通常60乃至200°C好ましくは80乃至160°Cであり、反応時間は5時間乃至400時間、好ましくは20時間乃至300時間である。反応は常圧又は加圧下で行われ、通常常圧下で行われる。

更に、反応を簡便するため、塩化アルミニウム、塩化鉄、四塩化スズなどのルイス酸を加える場合もある。

反応終了後、液状物は通常アルカリで加水分解処理されてリン含有イオン交換基に変えられる。

リン含有イオン交換基を含まない残余の層は、アルカリによる加水分解処理又は当量に応じて酸化処理することによりスルホン酸基のみを含むことになる。

通常の原子團-OP₂Iは上述の反応操作によりほとんどのリン含有交換基に転換させられるが、一部原子團-OP₂Iが残存する場合がある。この場合、液の電導度が増大するので好ましくなく、既知の有機化学反応を用いてカルボン酸基に転換させられる。反応に供するリン化合物

OH⁻に特徴的な吸収が現われる。これはホスホン酸基又はホスホン酸基によるものと思われる。

以上のようにして作られたリン含有交換基を有するフロロカーボン酸イオン交換膜は、例えば食塩水溶液の電解用隔膜として利用することが出来る。通常、電解時には隔膜は酸性にして運転されるため、導電性の交換基であるリン含有交換基が導電性に存在することは電圧の上昇をきたし好ましくない。従つて、リン含有交換基の存在する膜を隔膜に向けて導入するのがよい。

上述したように、本発明により得られるフロロカーボン酸イオン交換膜は、工業的化モノマー合成、重合及び脱離が比較的容易に出来る液状物を用い、液状物とリン化合物を反応させることにより極めて容易に得られるという特長を有する。又に、リン含有交換基のみからなる導電イオン交換膜とは異り、リン含有交換基又はリン含有交換基及びカルボン酸基を有する膜とスルホン酸基を有する膜の二層からなるため、例えば食塩水溶液の電解用隔膜として使用した場合消費電力量が少く、

しかも電流効率が高いため工業的に極めて安価にカセイソーダを得ることが出来るという利点を有する。

以下実験例により更に詳細に本発明を説明する。
実験例1

テトラフロロエチレンとバーフロロ[3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテン]スルホニルフロライド]を過硫酸アンモニウム塩を開始剤、バーフロロオクタン酸のアンモニウム塩を乳化剤として、温度70°C、テトラフロロエチレンの圧力4気圧で乳化重合させた。

得られた高分子を水洗、ケン化後、滴定法により試料容量を測定したところ、0.92ミリグラム当量/グラム乾燥樹脂であつた。

この共重合体を厚さ0.5mmのフィルムに加熱成形後、2.5molカセイソーダ/50gメタノール中、60°Cで16時間ケン化し、その後1mol塩酸中70°Cで16時間で豆埋にした後、五塩化リンヒオキシ塩化リソの1/1の混合浴液中、120°Cで10時間加熱還流し、スルホニルクロ

ライド膜にした。反応終了後表面赤外吸収スペクトルを測定したところ、スルホニルクロライド還流による1420cm⁻¹の吸収が強く現われ、スルホニ酸塩の吸収である1060cm⁻¹の吸収は消失し、クリスタルバイオレットによる染色でも全く染色されなかつた。

この膜をアクリル樹脂でできた棒に、2枚合せてセットし、ポリテトラフロロエチレン製のバンキンを用いて締めつけた。この棒を20重量%KCl水浴液とメタノールの1/1混合浴液中に浸漬し、室温下20時間膜の片面のみを反応させた。

反応終了後、膜を水洗し、1.0molカセイソーダ水浴液とメタノールの1/1混合浴液中で90°Cで20時間処理した。この膜の断面をクリスタルバイオレットにより染色すると、膜の片面2.5ミクロンの厚さの層が染色されず、残りの層は紫色に染色された。この膜の表面赤外吸収スペクトルを測定すると非染色面の側では1420cm⁻¹の吸収は消失し860cm⁻¹IC-OF₂OF₂Hに導く吸収が現われ、染色面の側では1420cm⁻¹の吸収が

消失し1060cm⁻¹にスルホニ酸塩の層に導く吸収が現われた。

この膜をオキシ塩化リソ中で120°C、170時間反応させた。反応終了後、水洗し、1.0molカセイソーダとメタノールの1/1混合浴液中で60°C、16時間処理した。表面の赤外吸収スペクトルを測定したところ-OF₂OF₂Hが存在した側では860cm⁻¹の吸収は消失1060cm⁻¹付近にホスホン酸塩の層による吸収が現われた。反対面の赤外吸収スペクトルには変化が見られなかつた。この膜の断面をマラカイトグリーンにより染色したところ片面2.5ミクロンの厚みの層がホスホン酸塩化により淡青色に染色され、残りはスルホニ酸塩により黄色に染色された。

この膜の比電気導度は、0.1molカセイソーダ水浴液中で 1.20×10^{-3} mho/cmであつた。

膜の比電気伝導度の測定は、膜を完全に36度埋没とした後、0.1molカセイソーダ水浴液中に、膜を更新しつつ常温で10時間浸漬平衡させて、0.1molカセイソーダ水浴液中に25%に保らな

がら交換1000サイクルを通じ、膜の電気抵抗を測定した。

上記の膜の陰イオン交換膜を、2.5molカセイソーダ水浴液に90°C-16時間浸漬平衡させ、反応面を導電樹脂に向けて電解槽に組み込み電解槽としての電気効率を測めたところ90%であつた。電解槽は通電面積15cm²(5cm×3cm)で電解用隔膜を介してからなる導電室及び陰極室とから成つてゐる。陽極は、寸法安定性を有する金めっき、陰極には鉄板を用い、導電室には市販の5molカセイソーダ水浴液、陰極室には2.0molカセイソーダ水浴液を90°Cで循環させながら、50アンペア/40²cm²の電流密度で電解し、時間当たり陰極室に生成したカセイソーダ量を、過電圧より計算される過電圧で除し、電流効率を計算した。

参考例1

実験例1で得たスルホニルクロライド膜の膜を2.5mol苛性ソーダ/50gメタノール中でケン化した膜の比電気導度と電流効率を、実験例1の条件で測定したところ、夫々 1.28×10^{-3} mho/cm、

5.8%であった。

実験例2

実験例1でパーフロロメチルビニルエーテルを加えて3元共重合して得た膜について、実験例1と同じ操作を行つたところ、実験例1と同様に高い電流効率が得られた。

実験例3

テトラフロロエチレンとパーフロロ[5,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホニルフロライド]を、1,1,2-トリクロル-1,2,2-トリフロロエタン中で、パーフロロプロピオニルパーオキサイドを開始剤として、重合温度50°C、重合時の圧力を、2気圧として共重合した。ケン化後この共重合体の交換容量を滴定法により求めると、0.83ミリグラム当量/グラム乾燥樹脂であった。

この膜を、厚さ0.5mmのフィルムに加熱成形した後、2.5%NaOH/5.0%メタノール中60°C-1.6Mpaでケン化し、1対1の五塩化リン-オキシ塩化リン中で、120°C-60時間加熱還流

し、スルホニルクロライド型にした。

反応終了後、四塩化炭素で遠心下に4時間洗浄し、表面赤外スペクトルを測定したところ、スルホニルクロライドの特性吸収帯 1420cm^{-1} の吸収が強くあらわれ、スルホン酸基の吸収 1060cm^{-1} ではなく、クリスタルバイオレットによる染色を行つても膜は全く染色されなかつた。

この膜をアクリル樹脂でできた枠に、2枚合せてセクトリ、ポリテトラフロロエチレン製のパックヤンを用いて締めつけた。この枠をヨウ素の過剰水溶液に浸漬し90°Cで24時間片面のみを反応させた。反応終了後、水洗し4規定カセイソーダとメタノールの1/1混合溶液中で60°C、16時間処理した。表面の赤外吸収スペクトルを測定したところ、ヨウ素水溶液で処理した面には 1420cm^{-1} の吸収は消失 920cm^{-1} IC-OP₂CF₃による吸収が現われ、反対側の面には 1420cm^{-1} の吸収は消失、 1060cm^{-1} ICスルホン酸基の塩の吸収が現われた。この膜の断面をクリスタルバイオレットにより染色すると断面面積5.0%

クロトンの厚さの層は染色されず、残りの層は染色された。

この膜を三塩化リン中に浸漬し、60°Cで120時間反応させた。反応終了後、水洗し、4規定カセイソーダとメタノールの1/1混合溶液中で60°C、16時間処理した。

この膜の断面をマラカイトグリーンで染色すると、片側5ミクロンの厚みの層が淡青色に染色され残りはスルホン酸基により黄色に染色された。

この膜を5%次亜塩酸ソーダ水溶液で90°C、16時間処理した後、表面赤外吸収スペクトルを測定すると、ヨウ素水溶液で処理した面には 920cm^{-1} の吸収は消失して 1040cm^{-1} 付近にホスホン酸基の吸収が現われた。反対側の面には 1060cm^{-1} ICスルホン酸基の塩の吸収が現われた。

この膜の比重導度は、0.1規定カセイソーダ水溶液中で 10.0×10^{-3} mho/cmであった。

実験例1と同様の方法で電流効率を求めたところ9.1%であった。

実験例2

実験例3で得たスルホニルクロライド型の膜をケン化し、測定したところ、比重導度は1.5 mho/cm、電流効率6.8%であった。

実験例3

実験例3で得られたヨウ素水溶液した膜をエチルホスホジクロリゲートで浸漬し、150°Cで140時間反応させた。反応終了後、4規定カセイソーダ水溶液とメタノールの1/1混合溶液中で60°C、30時間処理した。この膜のヨウ素水溶液中の赤外吸収スペクトルを測定すると 1050cm^{-1} 付近にホスホン酸基の塩に基づく吸収が現われ $-OP_2CF_3$ に近づく 920cm^{-1} の吸収は消失していた。また、マラカイトグリーンによる染色では片側5ミクロンの厚みの層がホスホン酸基により淡青色に染色され、残りはスルホン酸基により黄色に染色された。

この膜の比重導度は、0.1規定カセイソーダ水溶液中で 10.2×10^{-3} mho/cmであった。

実験例1と同様の方法で電流効率を求めたところ9.1%であった。

59.2%であった。

実験例 5

テトラフロロエチレンとパーフロロ-3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクチナスルホニルフロライドを1,1,2-トリクロル-1,2,2-トリフロロエタン中で、パーフロロプロピオニルペーオキサイドを重合開始剤とし、重合温度45°C、圧力5 atm/cm²に保持しながら共重合させた。これを重合体1とする。

同じ操作で、圧力を5 atm/cm²に保持しながら共重合させた。これを重合体2とする。

これらポリマーの一端をそれぞれ、5mol/Lカセイソーダ水溶液とメタノールの混合溶液(容積比1:1)で90°C、16時間、加水分解処理し、スルホン酸ナトリウム型にした後、それぞれの交換容量を測定したところ、重合体1は0.74ミリ当量/9-硫酸樹脂、重合体2は0.91ミリ当量/9-硫酸樹脂である。

重合体1,2を加熱成形し、それぞれ2ミル、4ミルの膜に成形後、両膜を合わせて加熱成形し

特開昭53-82684(10)

て複合膜を形成した。この膜を上記の加水分解条件にて処理し、スルホン酸ナトリウム型の複合膜とした。

次に、1規定量水溶液で処理して、日晒にした後、五塩化リンとオキシ塩化リンとの混合液(重量比1:1)と120°C、40時間反応させ、スルホニルクロライド型に転化させた。反応終了後、四塩化炭素中で還流させながら、4時間脱分し、40°Cで真空乾燥した。

次回赤外スペクトルを測定したところ、重合体1及び2の端共に、スルホニルクロライドの吸収が1420 cm⁻¹に現われ、スルホン酸の吸収である1060 cm⁻¹は完全に消失していた。

この膜を重合体2の1万分の1を2次合せにして、アクリル樹脂で出来た棒にセットし、ポリテトラフロロエチレン製のパッキンを用いて締めつけた。この棒を、2.0重量%K₂S水溶液中に浸漬し、90°C、8時間頃の片面(重合体1の面)のみを反応させた。水洗後、1.0規定カセイソーダ水溶液とメタノールの1/1混合溶液中で90°C、16時間処

理した。

この膜の断面をクリスタルバイオレットにより染色すると、膜の片側表面(重合体1の側の表面)4ミクロンの厚さが染色されず、残りの層は染色された。この膜の表面赤外吸収スペクトルを測定すると、非染色面の側では1420 cm⁻¹の吸収は完全に消失し、860 cm⁻¹の-OP₂OP₂基に基づく吸収が現われ、染色面の側では1420 cm⁻¹の吸収が消失し1060 cm⁻¹にスルホン酸基の塩に遙づく吸収が現われた。この膜をオキシ化アルリン中で150°C、200時間反応させた。反応終了後、水洗し1規定カセイソーダとメタノールの1/1混合溶液中で60°C、16時間処理した。表面の赤外吸収スペクトルを測定したところ、重合体1の側では860 cm⁻¹の吸収は消失し、1060 cm⁻¹付近にホスホン酸基の塩による吸収が現われた。反対側の面の赤外吸収スペクトルには変化が見られなかつた。この膜の断面をマラカイトグリーンにより染色したところ、重合体1の側の表面4ミクロンの厚さが黄褐色に染色され残りの層は

黄色に染色された。

この膜の比電導度を実験例1と同じ条件で測定したところ 6.0×10^{-8} mho/cmであった。

また実験例1と同じ条件で、重合体1の面を陰極側に向けて食塩水溶液を電解し、電流効率を求めたところ9.3%であつた。

参考例 3

実験例5で得たスルホニルクロライド型の複合膜を2.5規定カセイソーダ/5.0%メタノール中でケン化した後、膜の比電導度と電流効率を実験例1の操作で測定したところ、 7.5×10^{-8} mho/cm、7.0%であつた。

実験例 6

実験例5において、2.0重量%K₂S水溶液の代りに、ヨウ素の飽和水溶液を用いて、90°C、12時間重合体1の面のみを反応させた。反応後、反対面の表面赤外吸収スペクトルを測定すると、1420 cm⁻¹のスルホニルクロライド基の吸収が80%消失していた。この膜をアルカリ加水分解処理した後、反応側の厚みを測定すると1.5ミク

じ条件で測定すると 3.8×10^{-5} mbo / cm² 及び
9.26 であった。

代理人 三宅正夫

ロンであるつた。上記のヨウ素銀和水溶液と反応した直後の膜を $574\text{m}\mu$ ウ化水素銀水溶液で 80℃、4時間、直合体 1 の面の下を処理した。反応終了後の処理面の表面赤外吸収スペクトルを測定すると、 1420cm^{-1} の吸収は完全に消失し、 1780cm^{-1} のカルボン酸基の吸収がわずかに見られ 920cm^{-1} に $-\text{OP}_2\text{OP}_2\text{I}$ 基による吸収がみられた。

この膜をアルカリ加水分解処理した後、オキシ塩化リソウ中に浸漬し、達成しながら 130 時間反応させた。その後、2 脱水カセイソーダ / 50% メタノール混合溶液で 60℃、16 時間処理した後、直合体 1 の面の表面赤外吸収スペクトルを測定すると、 1050cm^{-1} 付近にホスホン酸基の塩の吸収、 1690cm^{-1} 付近にカルボン酸基の塩の吸収が見られた。反対側の面では 1040cm^{-1} にスルホン酸基の塩の吸収が現われた。更にマラカイトグリーンでの断面の染色により、直合体 1 の膜の表面 1.5 ミクロンの厚みが淡青色に染色され、残りは黄色に染色された。

この膜の比電導度及び電流効率を実施例 1 と同

手続補正書(意見)

-昭和 53 年 3 月 15 日

特許庁長官 権 事務二課

1. 事件の表示

昭和 51 年 特許第 2180859 号

2. 発明の名前

リソウ含有交換基を有するフロロカーボン陽イオン交換膜 及びその製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住居表示法の実施による表示変更
住所 大阪市北区堂島浜 1 丁目 1 号
登録 (名称) (003) 塩化成工業株式会社

4. 代理人 甲 100

住所 東京都千代田区有楽町 1 丁目 7 号 1 号

氏名 (003) 井浦士 三宅正夫

5. 補正命令の日付 意見

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の範

8. 補正の内容

(1) 明細書第 10 頁第 14 行の「ジメチルホルムアミド」を「ジメチルホルムアミド」と訂正する。

(2) 同書第 10 頁第 6 行の「 $\text{OP}_2\text{R}_7-\text{R}_2'-\text{OP}_2\text{R}_8$ 」を「 $\text{OP}_2\text{R}_7-\text{R}_2-\text{OP}_2\text{R}_8$ 」と訂正する。

(3) 同書同頁第 7 行の「 R_2' 」を「 R_2 」と訂正する。

(4) 同書同頁第 9 ～ 10 行の「(R_2 、 Y は上記と同じ)」を「(R_2 は上記と同じ、 Y は H、 I、 Br 又は Cl)」と訂正する。

DESCRIPTION

5 1. Title

Fluorocarbon cation exchange membrane having phosphorus-containing exchange group and production method thereof

10 2. Claims

1. A fluorocarbon cation exchange membrane containing an atomic group $-CF_2X$ (X represents a phosphorus-containing exchange group) in a side chain or in a part of a side chain of a layer which has a thickness of 15 at least 100 angstrom and is present on the surface of the membrane or inside the membrane
having an atomic group $-CF_2SO_3M$ (M represents hydrogen, a metal or ammonium group) in a side chain or in a part of a side chain of the residual layer.

20

(Omitted)